REDUKTIONEN DURCH CALCIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED BURGER

AUS RUPPERSWYL.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & CO.

1907.

REDUKTIONEN DURCH CALCIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED BURGER

AUS RUPPERSWYL.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & CO.

1907.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Rudolf Nietzki* und Dr. *Friedrich Fichter*.

Basel, den 10. Mai 1907.

Prof. Dr. Fr. Zschokke
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0059

Reduktionen durch Calcium.

Schwer reduzierbare Metall-Oxyde, darunter verstehe ich im allgemeinen solche, die sich mit Wasserstoff nicht reduzieren lassen, konnten früher, weil es an geeigneten Reduktionsmitteln fehlte, nicht zur Darstellung der Elemente benutzt werden. Man verwendete an deren Stelle die Chloride, Fluoride oder Alkalidoppelfluoride und reduzierte sie in geeigneten Apparaten mit metallischem Natrium oder Kalium. Auf diese Weise stellte u. A. *Berzelius* eine ganze Reihe damals noch unbekannter Elemente dar, so z. B. Chrom, Tantal, Titan, Zirkon.

Die Darstellung von Elementen mit Benutzung ihrer Oxyde als Ausgangsmaterialien ist jüngeren Datums. *Clemens Winkler* war der Erste, der auf diesem Gebiete umfangreiche Versuche anstellte. Er benutzte dazu das wegen seinen reduzierenden Eigenschaften sehr geschätzte Magnesium. Die Versuche erstrecken sich über mehrere Gruppen des periodischen Systems. Nach *Clemens Winkler* ist vor allem *Goldschmidt* zu erwähnen, der das Aluminium als Reduktionsmittel einführte. Durch seine Versuche erlangte die Methode technische Bedeutung, indem das Chrom heute noch ausschließlich durch Reduktion seines Oxydes mit Aluminium nach dem Verfahren von *Goldschmidt* dargestellt wird. Mit dem Goldschmidt'schen Verfahren haben sich seither noch andere Chemiker beschäftigt, und die Methode auf alle möglichen Oxyde angewendet. Es seien besonders *Vigouroux,, Stavenhagen* und *E. Schuchart* erwähnt.

Seitdem das Calcium technisch dargestellt wird und verhältnismäßig billig in den Handel kommt, ist auch dieses zu Reduktionszwecken verwendet worden. Hingegen finden sich bis heute nur spärliche Angaben, nach denen das Calcium in

obigem Sinne verwendet worden ist. *Moissan*[1]) berichtet als Erster in seiner Abhandlung über die Eigenschaften des metallischen Calciums, daß dasselbe mit großer Heftigkeit Kieselsäure reduziere unter Bildung von Calciumsilicid, ebenso Uransesquioxyd und Vanadinsäure. Dann schreibt *Ernst Beckmann*[2]) am Schlusse seiner Arbeit: „Einige Anwendungen von metallischem Calcium“: „Schließlich sind auch mit Hülfe fein zerteilten Calciums nach dem Verfahren von *Goldschmidt* Metalloxyde bezw. deren Sulfide z. B. Mangansuperoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Kupfersulfid mit gutem Erfolge zu Metall reduziert worden.“ Endlich ist noch *Huppertz* zu erwähnen, auf dessen Versuch ich beim Titan zu sprechen komme.

Meine Reduktionsversuche mit metallischem Calcium erstrecken sich auf die Oxyde der Elemente der VI. GRUPPE, Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, und auf die der IV. GRUPPE im periodischen System, Silicium, Titan, Zirkon, Cer und Thor. Das Calcium, das ich verwendete, war mir von der Direktion der Elektrochemischen Werke in Bitterfeld in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden.

Bevor ich mit Calcium arbeitete, hatte ich einige Versuche mit Mangan als Reduktionsmittel ausgeführt. Da sie nur auf wenige Oxyde ausgedehnt wurden, erwähne ich sie im ANHANG. Ebenfalls dort findet sich eine Spezialuntersuchung über das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure.

---

[1]) Comptes rendus 127 S. 588.
[2]) Ber. 1905 I. S. 904.

VI. GRUPPE.

Chromoxyd.

Chrom wird heute technisch nach dem bekannten Verfahren von *Goldschmidt*[1]) durch Reduktion des Oxydes mit Aluminiumpulver dargestellt. Man erhält so, wenn ein Gemisch von ein oder mehreren Kilo zur Reaktion gelangt, ein geschmolzenes, glänzendes, fast reines (— 99 %) Metall. Werden kleinere Gewichtsmengen des Gemisches zum Entzünden gebracht, so erhält man keinen Regulus, sondern eine schwarze gesinterte Masse, aus der man nach ziemlich umständlichen Reinigungsprozessen, ein meist sehr unreines Chrom bekommt.

Ich führte meine Reduktionsversuche mit Calcium im Laboratoriumsmaßstabe aus und bei keinem betrug die angewandte Menge des Gemisches mehr als 30 gr. In den meisten Fällen operierte ich mit viel kleineren Gemischen, sogar mit solchen unter 2 gr. Ich erhielt daher natürlicher Weise nie geschmolzenes Chrom; hingegen halte ich es für wahrscheinlich, daß bei ähnlich großen Substanzmengen, wie sie beim Goldschmidt'schen Verfahren zum Entzünden gebracht werden, ebenfalls ein Metallregulus erhalten werden kann. Die heftige Wärmeentwicklung, die schon bei ganz geringen Mengen (2 gr.) auftritt, läßt dies ohne weiteres vermuten.

Das Calcium, das ich zu den Versuchen benutzte, war in feine Spähne geschnitten und wurde mit dem Chromoxyd entsprechend der Gleichung

$$3\,Ca + Cr_2O_3 = 3\,CaO + 2\,Cr$$

gemischt, fein zerrieben und hierauf in ein schwer schmelzbares, einseitig geschlossenes Glasrohr (ausnahmsweise wurde die Reduktion im Chamottetiegel vorgenommen) eingefüllt.

[1]) Lieb. Ann. 301, S. 19.

Da es mir ratsam schien, die Luft während des Prozesses möglichst fernzuhalten, so verband ich das offene Ende mit einer guten Saugpumpe. Daß ich aber die Verbindung mit derselben nach erfolgtem Auspumpen nicht schloß, hatte den unangenehmen Nachteil, daß beim Eintritt der Reaktion, durch die heftige Wärmeentwicklung der Gasrest sich nach der Pumpe hin ausdehnte, wodurch das Gemisch zerstreut und die Reduktion infolgedessen nur eine sehr unvollständige wurde. Um diesem Uebelstande gründlich abzuhelfen, wählte ich das Rohr für die spätern Versuche möglichst kurz. Das offene Ende wurde nach dem Einfüllen zur Kapillare ausgezogen und diese nach erfolgter Evakuierung abgeschmolzen.

Um die Entzündung herbeizuführen, reichte die Hitze eines gewöhnlichen Bunsenbrenners vollkommen aus. Ich bewegte die Flamme anfänglich hin und her, um das ganze Rohr vorzuwärmen. Die Reduktion verlief explosionsartig und die Wärmeentwicklung war eine so bedeutende, daß das Glas weich und die Wandung des Rohres infolge des verminderten Druckes im Innern teilweise eingedrückt wurde.

Nach dem Erkalten mußte das Rohr zerbrochen und die schwarze gesinterte Masse sorgfältig von anhaftenden Glasteilchen befreit werden. Sodann wurde sie im Achatmörser gepulvert und mit der Lupe die noch darin anwesenden Glassplitter ausgelesen. Die weitere Reinigung des Rohmetalles geschah in der Weise, daß das feine Pulver nun zuerst mit Wasser übergossen und einige Zeit stehen gelassen wurde. Das nicht verbrauchte Calcium löste sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Um sicher zu sein, alles Calcium entfernt zu haben, war es unbedingt nötig, verd. Salpetersäure zuzusetzen und bis zum beginnenden Sieden zu erhitzen. Nach dem Absaugen der überstehenden klaren Flüssigkeit und tüchtigem Auswaschen mit Wasser und später mit Alkohol, wurde das feuchte Pulver auf ein Uhrglas gebracht und in einem Trockenschrank einige Zeit auf etwas über 100° erhitzt.

In einigen Fällen war es geboten, das Produkt vor dem Absaugen etwas zu schlämmen, um es von nicht reduziertem Chromoxyd zu trennen.

Ich möchte an dieser Stelle eine Beobachtung erwähnen, die ich in einzelnen Fällen beim Auswaschen des Chroms gemacht habe, wenn ich auch leider nicht die Gelegenheit fand, sie vollständig aufzuklären: Die Beobachtung nämlich, daß einzelne Produkte, hervorgegangen aus Versuchen mit kleinen Substanzmengen, sobald ich mit reinem Wasser auszuwaschen begann, das Filtrat trübe durchlief. Es wurde dann jeweils so lange ausgewaschen, bis das aufgeschüttete Wasser klar lief, bis also alle colloidal lösliche Substanz entfernt war. Das Filtrat hatte eine braunschwarze Farbe und ließ, gegen das Licht gehalten, einen Stich ins Violette erkennen. Es konnte sich natürlich nur um eine Chromverbindung, oder um Chrom selbst handeln. Ich versuchte in verd. Salzsäure zu lösen, was mir erst nach langem heftigen Kochen gelang. Es entstand eine klare, grüne Lösung, aus der durch Ammoniak Chromhydrat gefällt wurde.

Die Untersuchung der Reduktionsprodukte nun beschränkte sich anfänglich lediglich auf die Bestimmung des Chromgehaltes und diese führte ich so aus, daß ich eine gewogene Menge in einem Porzellantiegel glühte und aus der Gewichtszunahme den metallischen Chromgehalt berechnete. Den Gesamtchromgehalt erhielt ich durch Aufschließen des geglühten Tiegelproduktes mit Soda und Salpeter und darauffolgende Titration des Chromates.

Die Resultate der Chromgehalte, aus der Sauerstoffaufnahme berechnet, fielen indessen so niedrig und so verschieden von einander aus, daß ich bald Bedenken gegen die Bestimmungsmethode hegte. Denn wenn auch natürlicherweise die Produkte

A

Aus der Sauerstoffaufnahme berechneter Chromgehalt		Gesamtchromgehalt durch Titration gefunden	
Substanz	0,1252 gr.	Substanz	0,1252 gr.
O-Aufn.	0,0234 „	Cr. titr. gef.	0,0946 „
	40,57 %		75,6 %
Substnaz	0,1011 gr.	Substanz	0,1011 gr.
O-Aufn.	0,0168 „	Cr. titr. gef.	0,0740 „
	36,64 %		73,2 %

B

Aus der Sauerstoffaufnahme berechneter Chromgehalt		Gesamtchromgehalt durch Titration gefunden	
Substanz	0,0756 gr.	Substanz	0,0741 gr.
O-Aufn.	0,0065 „	Cr. titr. gef.	0,0566 „
	18,6 %		76,4 %
Substanz	0,1075 gr.	Substanz	0,1291 gr.
O-Aufn.	0,0084 „	Cr. titr. gef.	0,0912 „
	16,8 %		70,64 %

der verschiedenen Versuche nicht gleiche Zusammensetzung haben konnten, so mußten doch solch enorme Unterschiede (40,57 — 18,6 %) auf der Unzulässigkeit der Methode beruhen, besonders da die Gesamtchromgehalte sich nicht wesentlich änderten. Im Verbrennen der verschiedenen Präparate war auch schon ein Unterschied zu beobachten. Während die Substanzen unter A beim Erhitzen im Tiegel über der Bunsenflamme regelrecht verbrannten und grünes Chromoxyd entstand, war bei B kaum ein Erglimmen zu sehen und die geglühte Substanz hatte ihre Farbe nicht sehr verändert. Auch leistete das Chrom aus den Versuchen B einen wesentlich heftigeren Widerstand beim Zerreiben im Achatmörser. Es war so hart, daß Letzerer davon geritzt wurde. Die einzelnen Partikelchen zeigten glänzenden krystallinischen Bruch. Das aus den Versuschen A hervorgegangene Chrom dagegen knisterte kaum unter dem Pistill des Mörsers; auch war von einer krystallinischen Struktur nichts zu beobachten.

Es lag nun immer noch nahe anzunehmen, daß die Produkte der Analysen B eben zum großen Teil aus Oxyd bestanden hatten. Denn geschmolzenes Chromoxyd hat eine solche Härte, dass Achat davon geritzt wird, und seine Entstehung dürfte in der plötzlichen, starken Wärmeentwicklung bei der Reduktion ihren Grund gefunden haben. Ich war daher im Folgenden bemüht, durch bessere Versuchsanordnungen, wie durch Verdrängen der Luft mit Wasserstoff, durch Anwendung von überschüssigem Calcium, oder durch nochmaliges Erhitzen des erhaltenen Produktes mit etwas Calcimu

ein höherprozentiges Chrom zu bekommen. Ich erreichte aber — nach den Analysen wenigstens zu urteilen — gerade das Gegenteil. Die Bestimmung des Chroms durch die Sauerstoffaufnahme beim Glühen ergab noch schlechtere Resultate, als in den Analysen unter B verzeichnet sind. Einige Chromprodukte ließen beim Glühen, selbst vor dem Gebläse und im Sauerstoffstrome, keine Gewichtszunahme erkennen.

Es konnte nunmehr keinem Zweifel unterliegen, daß ich es mit zwei Modifikationen des Chroms zu tun hatte. Mit einer nichtkrystallinischen, die schon bei einer Temperatur von 200 –300° verbrennt und identisch sein dürfte mit der, die *Berzelius*[1]) durch Reduktion von wasserfreiem Chromchlorid mit Kalium darstellte, und einer krystallinischen Modifikation, die *Moissan* zuerst im elektrischen Ofen erhalten hatte, unserem heutigen gewöhnlichen Chrom, das erst in der Knallgasflamme verbrennt.

Wie konnten nun die zwei verschiedenen Chromarten entstanden sein? Die ersten Versuche führte ich wegen der Heftigkeit der Reaktion mit ganz kleinen Mengen des Gemisches von Chromoxyd und Calcium aus, mit höchstens bis 2 gr. Aus diesen Versuchen gingen die Produkte hervor, von deren Analysen zwei unter A angeführt sind. Diese Produkte waren es auch vorzugsweise, die beim Filtrieren und Auswaschen zum Teil, wie auf Seite 9 erwähnt, trübe durch's Filter liefen. Später operierte ich mit etwas größeren Mengen, bis zu 4 gr., um auch mehr Substanz zu den Analysen zu bekommen, natürlich in entsprechend größeren Röhren. Aus der reduzierten Masse wurden die innern Partien, an denen kein Chromoxyd anhaftete, ausgesucht und weiter verarbeitet. Es resultierte daraus der harte Chrom, dessen Analysenergebnisse unter B verzeichnet sind.

Es konnte also nur die durch die Reaktion frei gewordene Wärme die verschiedenen Produkte erzeugt haben. Bei wenig Reaktionsgemisch ging sie an die Gefäßwände verloren und das gebildete Chrom bleibt in der feinen Pulverform des angewandten Chromoxydes zurück. Wurde dagegen eine größere Menge des Gemisches zum Entzünden gebracht, so war im Innern der Masse die Wärme ausreichend, um die einzelnen Chromteilchen zum Schmelzen zu bringen.

[1]) Pogg. Ann. 61.

Ich sah mich nun nach einer anderen Methode um, welche den metallischen Chromgehalt zu bestimmen ermöglichte. Das nächstliegendste wäre die Auflösung einer gewogenen Menge des Chroms in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gewesen, um mit Hülfe des Wasserstoffvolumens den metallischen Chromgehalt zu berechnen. Die Substanz war aber so schwer angreifbar, daß sich nach viertätigem Erhitzen in verdünnter Schwefelsäure kaum die Hälfte der angewandten Menge gelöst hatte. Wie sich durch einen späteren Versuch [1]) herausgestellt hat, war der Siliciumgehalt an der Schwerlöslichkeit schuld.

Ich versuchte auch durch Ueberleiten von trockenem Chlor über die zum Glühen erhitzte Substanz das Chrom als Chromchlorid zu verflüchtigen. Der Versuch versagte. Bei der hohen Temperatur, bei der die Bildung von Chromchlorid glatt und schnell vor sich geht, ist die Dissoziation des Chromoxydes durch das Chlor so weit erniedrigt, daß sich dieses in kleinen Mengen verflüchtigt. So möchte ich wenigstens die Abscheidung eines grünen Beschlages, augenscheinlich von Chromoxyd, an der Glaswandung über und zu beiden Seiten des Schiffchens erklären.

Ebenso führte der Weg über das Sulfid zu unüberwindlichen Hindernissen.

Es blieb somit nur noch die Möglichkeit auf indirektem Wege, durch genaue Bestimmung des Gesamtchromgehaltes, sowie sämtlicher Verunreinigungen (Ca, Al, Fe, Si,) den Sauerstoff des Chromoxydes ausfindig zu machen, um mit Hülfe dessen den metallischen Chromgehalt und den Gehalt an Chromoxyd zu berechnen. Daß aber eine solche Bestimmung nicht über ein gewisses Risiko erhaben ist, dürfte wohl einleuchtend sein. Immerhin gab sie mir über die Unreinheit des dargestellten Chroms genügend

Substanz 0,3615 gr.		
gefunden Si:	0,0030 g =	0,83%
Fe:	0,0026 „ =	0,71 „
Ae:	0,0097 „ =	2,68 „
Ca:	0,0403 „ =	11,14 „
Cr:	0,2880 „ =	79,67 „
	0,3436 gr.	0,3436 gr.
O: 0,0179 gr.		

[1]) Vergl. Seite 16.

daraus berechnet sich

für Cr^2O3; 0,0569 gr. = 15,57 gr.
met. Cr: 0,2493 „ = 68,96 „

Aufschluß und es war mein nächstes Bestreben, die Verunreinigungen nach Möglichkeit zu beseitigen.

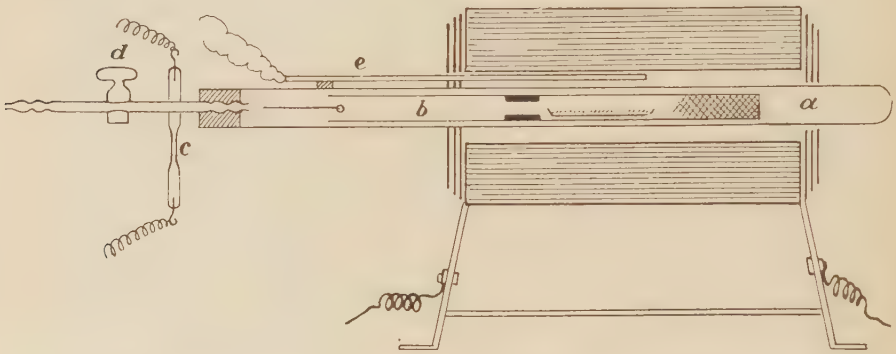
Durch Verwendung von best gereinigtem Chromoxyd wären Eisen ganz, Aluminium nur zum größten Teil – weil auch im Calcium enthalten — zu entfernen gewesen. Silicium dagegen nicht; denn dasselbe ist im Bitterfelder Calcium, das ich zu den Reduktionen verwendete, nach Untersuchungen von *K. Arndt*[1]) und nach eigenen Analysen bis zu 0,3% enthalten. Der hohe Calciumgehalt überraschte mich keineswegs; ich hatte bei früheren Bestimmungen schon 9,12% ja sogar 17,65% Calcium gefunden. Diese verschieden hohen Werte ließen kaum annehmen, daß eine bestimmte Chromcalciumlegierung vorlag. Versuche, durch längere Einwirkung der Salpetersäure auf das Reduktionsprodukt den Calciumgehalt herabzumindern, waren erfolglos. Es wäre allerdings denkbar, daß der Siliciumgehalt schützend gegen den Angriff der Salpetersäure wirkte, wie er auch die Unlöslichkeit in Salzsäure und Schwefelsäure bedingte. Darüber haben erst spätere Versuche Aufschluß gegeben, die auf Seite 15, 16 und 17 besprochen sind. Nun zum Chromoxydgehalt: Ich glaubte anfangs durch bessere Versuchsbedingungen, durch Verdrängen der Luft mit Wasserstoff, durch Anwendung von überschüssigem Calcium, oder durch nochmaliges Erhitzen des erhaltenen Produktes mit etwas Calcium, chromoxydfreies Chrom zu erhalten. Allein die Analysen ergaben nie einen prozentualen Chromgehalt, der sich mit den Verunreinigungen zu 100 addiert hätte, und es schien mir aussichtslos, durch diese Reduktionsmethode jemals ein reines Produkt zu bekommen.

Ich versuchte daher die Reduktion anders zu gestalten. Da das Calcium schon unter 700° zu verdampfen beginnt, war die Möglichkeit vorhanden, das Oxyd durch Überleiten von dampfförmigem Calcium zu reduzieren. Sollte die Methode nicht in den Apparaten auf Schwierigkeiten stoßen, so bot sie, außer daß die Reduktion sicherlich eine vollständige sein würde, noch den

[1]) Ber. 1904, S. 4733.

Vorteil, daß die Verunreinigungen des Calciums nicht mehr in das zu reduzierende Oxyd hineinkommen würden.

Es bedurfte allerdings vieler Versuche, bis ich schließlich zu einer Apparatur gelangte, die mir gestattete, kleinere Mengen des betreffenden Oxydes glatt zu reduzieren und ich möchte hier eine kurze Beschreibung nebst Skizze des Apparates folgen lassen, wie ich ihn für alle späteren Reduktionen benützt habe.



Das Porzellanrohr *a* war einseitig geschlossen, innen und außen glasiert und hatte einen inneren Durchmesser von 20 mm. Um dasselbe vor dem Angriff des Calciums zu schützen, wurde ein ebenfalls einseitig geschlossenes Mannesmannrohr *b* eingeschoben, das in der Mitte auseinandergenommen werden konnte. In den einseitig geschlossenen Teil kam das Calcium, und unmittelbar davor das Eisenschiffchen mit dem zu reduzierenden Metalloxyd. Am offenen Ende des ganzen Rohres war ein Drahthaken angebracht, der ein bequemes Herausziehen des Rohres gestattete. Dasselbe durfte natürlich nicht kurz vor dem Gummipfropfen enden, weil dieser sonst angebrannt wäre. Durch den Pfropfen führte ein Glasrohr, an das seitlich eine Geißlerröhre *c* angeschmolzen war und etwas weiter ab durch einen großen, extra für Vakuum bestimmten Glashahn *d* abgeschlossen werden konnte. Die Geißlerröhre diente zur Kontrolle des Vakuums. Das schwierigste am ganzen Apparat war das jeweilige Dichtkriegen des Gummipfropfens. Wurde derselbe nicht jedesmal vor dem Gebrauch in flüssiges Wachs getaucht, und nachträglich

die Verbindungsstellen noch mit Wachs überschmiert, so war kein vollkommenes Vakuum zu erzielen.

Die Figur zeigt das Rohr in richtiger Stellung zum Ofen, einem Platinwiderstandsofen von *Heraeus*, wie es jedesmal in demselben erhitzt wurde, nämlich so, das die Verbindungsstelle der beiden Eisenrohre in den Ofen hinein zu liegen kam. Dies war absolut nötig, damit sich hier kein Calcium abschied, wodurch ein Auseinandernehmen mit großen Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre. Über das Rohr kam das dünne Pyrometerrohr *e* zu liegen, und zwar so, daß dessen Ende im Ofen drin frei schwebte. Das Pyrometer selbst, das die Temperatur abzulesen gestattete, war in einiger Entfernung vom Ofen aufgestellt. Zum Anheizen des Ofens wurde eine Stromstärke gewählt, die die Temperatur nach ca. 40 Minuten auf 600° steigen ließ. Erst dann wurde mit einer guten Wasserstrahlpumpe, vor die ein Trockenturm mit P_2O_5 vorgeschaltet war, die Luft aus dem Rohr herausgesaugt und hierauf der Hahn gut geschlossen. Schon unter 700° stieg das Vakuum jeweils rasch, weil das in Dampfform übergehende Calcium allen Sauerstoff und Stickstoff an sich riss. Wegen der Glasur des Porzellanrohres ging ich mit der Temperatur nicht höher als 1050° und bei dieser brauchte es etwa zwei Stunden Zeit, um 2 gr. Calcium nach dem vorderen Teil des Eisenrohres zu destillieren.

Das Chrom nun, das ich in diesem Apparat durch Reduktion mit dampfförmigem Calcium erhielt, zeigte wesentlich andere Eigenschaften, als die vorhergehenden Produkte. Es stellte, nach der üblichen Methode gereinigt, ein schön graues, feines Pulver dar, das im Tiegel geglüht sein Gewicht nicht wesentlich veränderte. In Salzsäure und Schwefelsäure löste es sich beim Erwärmen unter heftiger Wasserstoffentwicklung glatt auf und konnte aus diesem Grunde somit wohl kein Oxyd mehr enthalten; denn stark geglühtes Chromoxyd löst sich bekanntlich nicht in diesen Säuren.

Welchen Einfluß das Silicium auf die Löslichkeit des Chrom ausübt, wurde mir in einem der ersten dieser Reduktionsversuche drastisch dargelegt. Bevor ich nämlich auf den Gedanken kam, Eisenrohr und Eisenschiffchen zu verwenden, benutzte ich zu

demselben Zwecke ein Magnesiarohr und als Schiffchen ein solches aus Porzellan. Mit dem aus diesem Versuche gewonnenen Chrom machte ich wiederum den Versuch, dasselbe durch Lösen in verd. Schwefelsäure und durch Messen des entstehenden Gasvolumens zu bestimmen. Die Bestimmung konnte nicht durchgeführt werden, denn nach 3 Tagen hatte sich noch kaum die Hälfte der angewandten Substanzmenge gelöst. Welcher auffallende Unterschied nun, als ein Eisenschiffchen verwendet wurde: In $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde hatte sich eine gleich große Substanzmenge glatt gelöst! Der Versuch zeigt weiter noch, wie leicht Chrom bei höherer Temperatur Silicium aus der Umgebung aufnimmt. Sicherlich haben auch alle früheren durch Reduktion im Glasrohr erhaltenen Chrompräparate ihren Gehalt an Silicium zu einem erheblichen Teil aus der Glaswandung aufgenommen.

Die in Säuren löslichen Substanzen konnte ich nun auf metallisches Chrom prüfen, indem ich sie in einem geeigneten Apparat unter Fernhaltung der Luft löste und aus dem gebildeten Wasserstoffvolumen den Gehalt berechnete.

Da aber nach *Döring* bei der Auflösung sowohl Chromsalz wie Chromisalz entsteht, so muß man, um aus dem Gasvolumen den Chromgehalt berechnen zu können, die Menge eines dieser Auflösungsprodukte kennen. Zur Bestimmung des Chromosalzgehaltes fand ich in der Literatur Methoden; allein sie paßten nicht für meine Anforderungen. Ich mußte daher nach einer Bestimmungsart suchen, über die ich im Anhang auf Seite 42 berichte.

Die mit dampfförmigem Calcium reduzierten Substanzen ergaben folgende Zahlen für Chrom und Calcium:

Chrom	Calcium	Eisen
95,0 %	4,6 %	—
92,8 „	6,6 „	0,9 %
94,7 „	3,8 „	—

Sie enthielten alle ganz wesentliche Mengen Calcium, aber doch lange nicht so viel wie früher, und ich glaube aus diesem Resultat jetzt bestimmt schließen zu dürfen, daß in den durch

Reduktion im Glasrohr erhaltenen Chromprodukte das Calcium durch das Silicium festgehalten wurde. Auch dieses Chrom enthielt noch kleine Mengen Silicium, denn beim Auflösen der Substanz in Säuren, konnte ich nach einigem Stehen auf dem Boden geringe Mengen eines weißen durchschimmernden Körpers[1]) beobachten, der sicherlich Kieselsäure war. Es ist wohl denkbar, daß auch in diesem Falle die kleinen Mengen Silicium im Stande sind, das Calcium im Chrom hartnäckig festzuhalten. Ich glaube aber auch, trotzdem die gefundenen Zahlen nicht für eine Calciumlegierung sprechen, daß das Chrom doch mehr oder weniger starke Neigung besitzt, Calcium aufzunehmen. In dieser Sache kann erst Aufklärung gegeben werden, wenn es gelingt, ganz reines vor allem siliciumfreies Chrom darzustellen. Ich habe mir diese Versuche in der Veröffentlichung in den Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft November 1906 vorbehalten.

Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd.

Molybdänsäure sowohl, wie Wolframsäure lassen sich schon durch Wasserstoff nach den Untersuchungen von *Berzelius, Wöhler*[2]) und *Marchand*[3]) bei genügend hoher Temperatur vollkommen zu Metall reduzieren. Es konnte sich also nicht darum handeln, zu untersuchen, ob mit Calcium eine Reduktion möglich sei — denn darüber geben die thermochemischen Daten genügend Aufschluß — sondern ich wollte lediglich feststellen, ob diese beiden Metalle sich mit Calcium legieren.

Die beiden Säuren wurden nach der üblichen Weise selbst dargestellt. Die Wolframsäure durch Fällen einer reinen Alkaliwolframatlösung mit Salzsäure, die Molybdänsäure durch Glühen des käuflichen Ammoniummolybdates und Sublimieren der so erhaltenen rohen Säure. Ich befürchtete anfangs, da die Molybdänsäure verhältnismäßig leicht flüchtig ist, sie würde während der Reduktion zum Teil aus dem Schiffchen fortsublimieren, und ich dachte daran, das Trioxyd vorher im Wasserstoffstrome zu nichtflüchtigem Dioxyd zu reduzieren. Allein Versuche mit dem Trioxyd

[1]) Siehe Döring Journ. f. pr. Ch. 66. § 65.
[2]) Lieb. Ann. 94, S. 372.
[3]) „ „ 77, S. 261.

zeigten, daß die Befürchtungen überflüssig gewesen waren. Es konnten keine Verluste an Substanz festgegestellt werden, und so benutzte ich eben zu allen Reduktionen die Molybdänsäure selbst.

Aus den Rohprodukten von Molybdän und Wolfram wurde das Calciumoxyd mit verdünnter Salpetersäure entfernt. Dabei mußte allerdings etwas Vorsicht obwalten, da die Metallpulver schon bei geringer Erwärmung angegriffen wurden. Die gereinigten Metalle hatten dunkelgraue Farbe und verbrannten im Tiegel schon bei einer Temperatur von 300—400°.

Die Sauerstoffaufnahme konnte nur beim Wolfram zur Berechnung des Metallgehaltes herangezogen werden; beim Molybdän entstanden immer, selbst bei vorsichtigem Erhitzen und bei zweckmäßigster Ausbreitung des Pulvers in dünner Schicht auf dem Tiegelboden Verluste, indem durch die Verbrennung eine solch hohe Hitze erzeugt wurde, daß ein Teil des gebildeten Trioxydes sich verflüchtigte.

Immerhin erhielt ich Werte, die mir eine ungefähre Orientierung über den Metallgehalt gestatteten. Und da es nicht selten vorkam, daß durch eine unvollkommene Dichtung das Oxyd nicht vollständig reduziert wurde, so ersparte mir die Sauerstoffaufnahme in diesen Fällen doch eine zeitraubende Analyse der Substanz; denn, da für mich nur vollständig reduzierte Substanzen von Wert waren, so wäre es ganz zwecklos gewesen, jene weiter zu untersuchen.

Da sowohl Molybdän wie Wolfram die Eigenschaft besitzen, aus ammoniakalischer Silberlösung eine äquivalente Menge Silber auszuscheiden,[1]) so wurde — beim Molybdän hauptsächlich — von dieser Eigenschaft in einigen Fällen Gebrauch gemacht. Ich verfuhr dabei nach den Angaben von *Smith* und *Shinn*[2]). Nach den beiden Autoren wirken aber auch die Dioxyde reduzierend auf die Silberlösung, so daß auch diese Methode nicht zur direkten Metallbestimmung geeignet war. Es erwies sich also eine Gesamtmolybdän — oder Wolframbestimmung als fast unerläßlich. Diese wurde nach der Methode von *G. v. Knorre*[3]) durch Fällen mit Benzidinchlorhydrat ausgeführt.

[1]) Philipp Ber. 1882. S. 499.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Ch. S. 360.
[3]) Ber. 1905. S. 783.

Es seien hier die Resultate einiger Analysen zusammengestellt:

	Sauerstoff-aufnahme		Silberabscheidung		Mo.	Ca.	Fe.
	gef. %	ber. f. r. Me. %	gef. g	ber. f. r. Mo. g	%	%	%
1.	45,3		0,7516	0,7701	97,7	0,98	1,02
2.	41,5	(50,0)	0,3662	0,3652	96,71	1,77	1,12
3.	44,2		0,4341	0,4352	98,1	1,03	—

Ich erhielt also reines, oxydfreies Molybdän.

Die Menge Calcium, die in den verschiedensten Analysen gefunden wurde, überstieg nie den Wert von 1,7 %. Beim Wolfram fand ich, wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht, dieselben Verhältnisse. Von einer Legierung dieser beiden Metalle mit Calcium kann somit wohl nicht die Rede sein, sondern letzteres steckte als Verunreinigung in dem Metallpulver, gleich dem Eisen, das aus dem Eisenschiffchen jeweils aufgenommen wurde.

Die Analysen der Wolframprodukte ergaben folgende Werte.

	Sauerstoff-aufnahme		Silberabscheidung		W.	Ca.	Fe.
	gef. %	ber. f. W. %	gef. g	ber. f. W. g	%	%	%
1.	23,4		—	—	97,74	0,9	—
2.	25,07		—	—	98,21	0,74	1,03
3.	23,3	(26,08)	0,4422	0,4606	97,38	Spuren	1,18
4.	25,63		—	—	98,78	„	—

Urantrioxyd.

Die Reduktion der Uransäure ging sehr glatt von statten, und ich erhielt aus mehreren Versuchen ein sehr reines Metall.

Die Trennung von beigemengtem Calciumoxyd wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei den vorhergehenden Metallen, nur mußte bei der Behandlung mit verd. Salpetersäure noch etwas mehr Vorsicht obwalten, weil sich das Uran als noch

leichter angreifbar erwies als Molybdän und Wolfram. Aus diesem Grunde versuchte ich, ob mit Salmiaklösung nicht dasselbe zu erreichen sei. Ich erhielt ganz befriedigende Resultate. Die gefundene Calciummenge war meist so gering, daß sie nicht mehr bestimmt werden konnte. Ein kleiner Unterschied war aber doch nicht zu verkennen. Denn die mit Salpetersäure gereinigten Präparate zeigten bei der Prüfung auf Calcium überhaupt keinen Niederschlag. Außerdem bedingte die Behandlung mit Salmiaklösung einen physikalischen Unterschied. Die mit Salpetersäure gereinigten Metallpulver hatte ich immer im Trockenschrank zwischen 90 und 100° getrocknet. Als ich das erste mit Salmiaklösung behandelte Uran, ebenfalls im Trockenschrank erhitzen wollte, verbrannte es schon bei einer Temperatur von unter 85°. Da mir dies auch das folgende Mal passierte, zog ich es vor, die weiter darzustellenden Produkte im Vakuumexikator über Schwefelsäure zu trocknen.

In welcher Weise die Salpetersäure die Selbstentzündlichkeit des Urans beeinflußt, dürfte wohl nicht so leicht zu erklären sein. Wahrscheinlich aber wirkt die Säure hier ebenso wie bei der Überführung gewisser Metalle in den sog. passiven Zustand.

Die einzelnen Reduktionsprodukte, die im Gewicht zwischen 0,25 und 0,35 gr. schwankten, wurden zur Analyse gewöhnlich in zwei Teile geteilt, von denen der kleinere zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme diente, während der größere Teil in verd. heißer Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung Uran, Eisen und Calcium ermittelt wurden.

	Sauerstoffaufnahme		Uran	Calcium	Eisen
	gef.	ber.			
1.	14,3		—	Spuren	1,44
2.	17,1		98,7	0,09	0,93
3.	15,3	(17.81)	98,6	Spuren	—
4.	17,5		99,0	kein	0,8
5.	17,6		99,4	„	—

IV. GRUPPE.

Siliciumdioxyd.

Die Versuche über die Reduktion der Kieselsäure hatte ich kurze Zeit nach denen des Chromoxydes in Angriff genommen und sie wurden analog ausgeführt wie diese, indem das Calcium mit dem Siliciumdioxyd gemischt und das Gemenge im Glasrohr zum Entzünden gebracht wurde. Durch die Spezialuntersuchungen über das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure, die sehr viel Zeit in Anspruch nahmen, war es mir dann nicht mehr möglich, sie nebenher weiter zu führen. Ich kam erst wiederum dazu, als die Oxyde der IV. Gruppe mir als neues Ziel vor Augen schwebten. Da ich die oben erwähnte Reduktionsmethode aufgegeben hatte, so reduzierte ich die Kieselsäure nun ebenfalls durch Ueberleiten von dampfförmigem Calcium in dem auf Seite 14 beschriebenen Apparat.

Es resultierte in beiden Fällen dasselbe Produkt: Calciumsilicid. Hingegen hatte dieses wesentlich andere Eigenschaften als das in den früheren Versuchen gewonnene und ich möchte deshalb im Folgenden die beiden Reduktionsmethoden auseinanderhalten und vorab die im Anfang erwähnten Versuche besprechen.

Das Siliciumdioxyd, welches zu denselben Verwendung fand, war fein gemahlener Quarz. Es wurde mit dem Calcium entsprechend der Gleichung

$$SiO_2 + 2Ca = Si + 2CaO$$

innig gemischt, die Mischung, wie bei den Versuchen mit Chromoxyd, in ein schwerschmelzbares, einseitig geschlossenes Glasrohr eingefüllt, die Luft möglichst weit ausgepumpt und hierauf die Entzündung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner eingeleitet. Wegen der Heftigkeit der Reaktion durften nie mehr als 3 gr. des Gemenges in das Rohr eingefüllt werden.

Das Reduktionsprodukt hatte dunkelgraue Farbe, war sehr hart und spröde, und nach dem Zerreiben im Mörser zeigten die einzelnen Partikelchen metallisch glänzende Flächen. Um das Pulver zu reinigen wurde es in einem Kolben mit Wasser geschüttelt. Das noch freie Calcium löste sich unter Wasserstoff-

entwicklung auf und konnte mit dem durch Reduktion entstandenen Calciumoxyd als Calciumhydrat entfernt werden. Schwierigkeit bereitete die Entfernung des nicht reduzierten Siliciumdioxydes. Es war nur schwer, durch wiederholtes Schlämmen wegzubringen. Die zurückbleibende Substanz zeigte sich gegen Wasser fast vollkommen widerstandsfähig und hatte auch im weiteren alle Eigenschaften des von *Moissan*[1]) aus Calciumoxyd und Silicium im Elektrischen Ofen dargestellten Silicides. Beim Erhitzen, selbst vor dem Gebläse, veränderte es sich nicht merklich. Von Salpetersäure und Salzsäure wurde es zerlegt, wobei sich selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff bildete. Mit Salzsäure entstand außer Siliciumwasserstoff noch der schon von *Wöhler*[2]) und neuerdings auch von *Bradley*[3]) sowie von *Moissan* und *Dilthey* untersuchte gelbe Körper, von *Wöhler* Silicon genannt, dem nach *Bradley's* Untersuchungen die sehr einfache Formel $Si^2 H^2$ (Silicoacethylen) zukommen soll. Das Silicon wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet, hierauf zur Untersuchung auf freies Silicium in einer Platinschale mit Flußsäure übergossen. Unter starkem Aufbrausen löste sich die Substanz bis auf eine ganz kleine Menge, die in solch feiner Verteilung zurückblieb, daß sie wie feiner Staub, teils auf der Flüssigkeit schwamm, teils sich an den Wandungen der Schale festsetzte. Da der Körper scheinbar durch Flußsäure nicht angegriffen wurde, konnte er durch Eindampfen isoliert und untersucht werden. Es erwies sich als amorphes Silicium. Das Reduktionsprodukt hatte also zum weitaus größten Teil aus Calciumsilicid bestanden (vergl. Moissan).

Ich versuchte nun durch andere Mischungsverhältnisse — wobei die Kieselsäure im Ueberschuß zugegeben wurde — die Entstehung des Silicides auf Kosten des freien Siliciums zu hemmen.[4]) Allein, welche Mischungsverhältnisse auch angewendet wurden, das Resultat war immer dasselbe: Glatte Bildung von Calciumsilicid.

1) *Moissan* und *Dilthey* Ber. 35. I. S. 1107.

2) Lieb. Ann. 127 S. 257.

3) Chem. C. 1900 II. S. 890. Chem. News 82. S. 149.

4) Es wurden auch Metallzusätze (Chrom, Mangan etc.) versucht, allein wegen der an und für sich im Vergleich zum Silicid sehr kleinen Menge freien Silicimus, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, ob jene auf die Bildung von metallischem Silicium von Einfluß gewesen sind.

Die Menge des freien Siliciums blieb immer so klein, daß sie fast ganz außer Acht gelassen werden konnte. Wurden nur kleine Gemische zum Entzünden gebracht, so war im Reaktionsprodukt überhaupt kein metallisches Silicium enthalten, was die von *Clemens Winkler* [1]) ausgesprochene Vermutung bekräftigen dürfte, daß dasselbe zu seiner Bildung außerordentlich hoher Wärme bedarf. Die Reduktion verläuft nach der Gleichung:

$$5Ca + 2SiO_2 = CaSi_2 + 4CaO$$

Gibt man noch etwas mehr Calcium zu als nach dieser Gleichung erforderlich ist, so erhält man ein, von Siliciumdioxyd freies Calciumsilicid, das wegen seiner mit nicht allzugroßen Schwierigkeiten verbundenen Darstellungsweise als Ausgangsmaterial, gerade für die Gewinnung und Untersuchung des Silicons sehr geeignet sein dürfte. Denn Klarheit herrscht über diesen Körper, wegen der außerordentlichen Schwierigkeit ihn zu fassen, immer noch nicht. [2])

Die Reduktionsversuche mit dampfförmigem Calcium, die ich nun besprechen möchte, lieferten mir, wie schon anfangs angedeutet, ein in seinem Verhalten wesentlich verschiedenes Silicid. Es stellte ein äußerst feines dunkelgraues Pulver dar. Von Wasser wurde es lebhaft angegriffen. (0,2 gr. in 50 ccm Wasser von Zimmertemperatur gebracht, brauchten zur vollständigen Zersetzung etwas mehr als $^1/_2$ Stunde Zeit.) Beim Glühen vor dem Gebläse oxydierte es sich langsam, aber vollkommen, zu Saliciumdioxyd und Calciumoxyd. Salzsäure und Salpetersäure reagierten sehr energisch. Es entwickelte sich dabei lebhaft selbstentzündliches Gas, hingegen entstand mit Salzsäure nicht der oben erwähnte gelbe Körper, das Silicon, sondern es bildete sich ein rein weißes Zersetzungsprodukt. Ob dieses mit dem *Geuther*'schen Siliciumoxyd $Si_3H_2O_5$ [3]) oder mit der von *Wöhler* [4]) beschriebenen weißen Verbindung identisch ist, vermag ich nicht zu entscheiden. Ich begnügte mich damit, zu untersuchen, worauf die Bildung des weißen oder gelben Körpers zurückzuführen sei. Auf die diesbezüglichen Versuche werde ich weiter unten zu sprechen kommen.

---

[1]) Ber. 23 S. 2656.
[2]) Vergl. *Moissan & Dilthey* Ber. 35., S. 1106.
[3]) Journ. f. pr. Chem. 65. S. 424.
[4]) Lieb. Ann. 127. S. 271.

Zuvor möchte ich auf die Analysen dieses eben behandelten Silicides näher eingehen.

Da die Substanz in der Calciumdampfatmosphäre erkaltete, enthielt sie natürlich geringe Mengen Calcium in freiem Zustande. Ich versuchte dieses, sowie das durch die Reduktion entstandene Calciumoxyd durch Waschen mit kaltem Wasser zu entfernen. Da hierbei das Silicid auch angegriffen wurde, so beschleunigte ich diesen Waschprozess so gut es ging. Das Wasser wurde dreimal erneuert, hierauf rasch abgesaugt, mit Alkohol und Aether nachgespült und längere Zeit bei etwas über 100° getrocknet.

Die Analyse ergab für Calcium und Sylicium Werte, die den, aus dem nach der Gleichung

$$5Ca + 2SiO_2 = 4CaO + CaSi_2$$

entstandenen Gemenge ($4CaO, CaSi_3$) berechneten Zahlen annähernd gleich kommen.

Substanz 0,1805 gr.

gefunden	berechnet aus $4CaO, CaSi_2$
Ca = 0,1111 gr.	Ca = 0,1128 gr.
Si = 0,0232 „	Si = 0,0316 „

Es geht daraus hervor, daß durch die Behandlung mit Wasser weiter nichts als eine teilweise Zersetzung des Silicides erreicht wurde. Calciumoxyd war nicht, oder nur in ganz geringer Menge entfernt worden. Hingegen hatte die Substanz Wasser aufgenommen, das beim Glühen wiederum vollkommen abgegeben wurde. Die Sauerstoffaufnahme fiel deswegen auch sehr klein aus. Sie hätte aus dem Gemisch ($4CaO. CaSi_2$) berechnet 0,0451 gr. betragen sollen, während nur 0,0243 gr. gefunden wurden.

Da ich kein Hilfsmittel fand, das im Stande gewesen wäre, das Calciumoxyd herauszulösen ohne das Silicid anzugreifen, so benutzte ich zu den weiteren Untersuchungen das ungereinigte Silicid, so wie es aus dem Ofen herauskam.

Um durch die jeweiligen Analysen nicht zu viel Zeit zu verlieren, vereinfachte ich den Gang derselben wie folgt: In einem geräumigen Platintiegel wurden 0,1 bis 0,2 gr. von der Substanz abgewogen und vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Hierauf übergoß ich das Glühprodukt mit verd. Salzsäure, stellte den Tiegel auf das heiße Wasserbad und setzte nach ca. $^1/_2$ Stunde, nach vorherigem, vorsichtigem Umrühren, 3—4 ccm

verd. Schwefelsäure zu. Nachdem die Flüssigkeit soweit wie möglich eingedampft war, wurde die überschüssige Schwefelsäure über kleinem Flämmchen verjagt und zum Schluß $^1/_4$ Stunde auf dunkle Rotglut erhitzt. Die Wägung ergab mir das Gewicht von Tiegel $+SiO_2+CaSO_4$. Nun entfernte ich die Kieselsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit Flußsäure unter jeweiliger Zugabe von einigen Tropfen verd. Schwefelsäure. Die Differenz des jetzigen von dem frühern Gewichte ergab die Menge der Kieselsäure und die von jenem und dem Tiegelgewicht das Calciumsulfat. Ein großer Vorteil dieser Methode ist weiter noch der, daß alle drei Bestimmungen in ein und demselben Gefäß ausgeführt werden können.

Eine solche Analyse ergab mir folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	—	0,1026 gr.	
gefunden: O-Aufnahme	0,0255 gr.		
$CaSO_4$	0,2295 „		
SiO_2	0,0319 „		
Nimmt man an, das Silicium sei als $CaSi_2$ in der Substanz enthalten gewesen und berechnet man die diesem zukommende Sauerstoffmenge, so ergibt die Differenz von der gefundenen, den Sauerstoff, der durch die Verbrennung des met. Calciums aufgenommen wurde. Es läßt sich dieses und somit auch das Calicumoxyd berechnen. Ich erhielt auf diese Weise folgende Werte:			Aus dem Gemisch $4CaOCaSi_2$ berechnet:
$CaSi_2$	0,0255 gr.	—	0,0309 gr.
CaO	0,0653 „	—	0,0717 „
Ca	0,0103 „	—	
	0,1011 gr.	0,1026 gr.	0,1025 gr.
Durch Addition erhält man eine Zahl, die der der angewandten Substanzmenge annähernd gleichkommt. Als Beleg seien die Endresultate zweier weiterer Analysen angeführt:			
1. Summe { CaSi, CaO, Ca }	0,1831 gr.	0,1838 gr.	
2. „ „	0,1526 „	0,1511 „	

Die Substanzen könnten somit Calciumsilicid $CaSi_2$ enthalten haben. Ob dagegen wirklich dieses, oder ein solches mit einer anderen Zusammensetzung vorlag, bleibt dahingestellt. Denn die Sauerstoffaufnahme, die durch das Calcium und das Calciumsilicid verursacht wird, bleibt sich immer gleich, wenn dem Silicid auch eine ganz andere Formel zukommen sollte, z. B. Ca_3Si_2. In diesem Falle würde der Wert für das freie Calcium entsprechend geringer ausfallen. Es ist nur möglich die Indices für das Silicid festzulegen, wenn es gelingt, das freie Calcium in dem Gemenge (Ca_xCaSi_y) zu bestimmen. Die einzige Methode, die mir Aussicht zu versprechen schien, Überführung des Calciums in Karbonat und Bestimmung der aufgenommenen Säure, die ich wiederholt durchführte, lieferte indessen sehr von einander verschiedene Resultate, so daß ich keine Schlüsse auf die Formel ziehen konnte.

Da bis jetzt — welche Darstellungsweise man auch benutzte — kein Silicid von einer anderen Zusammensetzung als das der $CaSi_2$ erhalten wurde, so ist wohl kaum anzunehmen, daß hier ein anderes entstand. Worauf ist aber dann das verschiedene Verhalten dieses Salicides beim Versetzen mit Salzsäure zurückzuführen?

Ich vermutete, daß der Grund hierfür wohl derselbe sein könnte, wie bei dem früher dargestellten Chrom, indem dort die verschiedene Reaktionswärme, die in ihrem Verhalten verschiedenen Chromprodukte erzeugt hatte. Ich kehrte also wiederum zu den Versuchen im Glasrohr zurück.

Zunächst bereitete ich mir ein größeres Gemenge von Kieselsäure und Calcium, entsprechend der Gleichung:

$$2SiO_2 + 5Ca = CaSi_2 + 4CaO,$$

machte mir hierauf 4 einseitig geschlossene Röhren aus schwer schmelzbarem Glas zurecht und füllte nun in das eine 3 gr., in das folgende 2 gr., in das 3. 1 gr. und in das 4. Rohr etwas mehr als 0,5 gr. dieses Gemenges. Alle vier Röhren wurden in der üblichen Weise evakuiert und verschlossen. Nach der Reaktion zeigten die Produkte aus den Röhren 1, 2 und 3 dieselben Eigenschaften. Sie waren sehr hart und spröde, ritzten den Mörser beim Pulvern und mit Salzsäure bildeten sie alle gelbes Silicon.

Anders das Produkt aus Rohr 4. Beim Zerreiben knisterte es kaum, es hatte also wohl nicht dieselbe Struktur und mit Salzsäure lieferte es nicht ein gelbes, sondern ein weißes Zersetzungsprodukt.

Ich wiederholte den letzten Versuch noch ein paar Male und immer erhielt ich ein Silicid, das ein mehr oder weniger weißes Zersetzungsprodukt lieferte. Dasselbe erreichte ich auch mit größeren Gemengen bis zu 2 gr., wenn ich dieselben durch Beimischen von Calciumoxyd, oder durch Metallzusätze, wie Chrom und Mangan, verdünnte.

Durch das Arbeiten mit ganz kleinen Mengen, oder durch Verdünnen eines größeren Gemisches mit dazu geeigneten Substanzen, wurde die Wirkung der Reaktionswärme auf das entstehende Silicid bedeutend herabgemindert. Dasselbe wurde nicht zum Sintern gebracht, sondern es blieb in der feinen Form der verwendeten Kieselsäure. Noch weit günstiger lagen die Verhältnisse bei der Reduktion mit dampfförmigem Calcium. Indem letzteres nur ganz allmählig über das Siliciumdioxyd hinwegstrich, erhöhte sich die Temperatur im Schiffchen wohl kaum wesentlich.

Die beiden Silicide würden sich danach nur durch ihre Struktur unterscheiden und diese würde das verschiedene Verhalten bedingen. Wenn ich auch keinen Nachdruck auf diese Folgerung legen möchte, so dürfte doch die Eigenschaft des letzteren Silicides, beim Versetzen mit Salzsäure kein Silicon zu bilden dazu führen, dieses fortan nicht mehr als charakteristisches Zersetzungsprodukt für Calciumsilicid gelten zu lassen.

Titandioxyd.

Daß Titansäure durch Calcium Reduktion erleidet und dabei metallisches Titan entsteht, ist bereits von *Huppertz*[1]) nachgewiesen worden. *Huppertz* begnügte sich mit dieser Feststellung, denn sie diente ihm nur als Voraussetzung für anderweitige Untersuchungen. Er erkannte das Metall an der außerordentlichen Leuchtkraft und der hübschen Sternbildung, mit der selbst die feinsten Stäubchen, in eine Bunsenflamme gestreut, verbrannten.

[1]) Diss. Achen 1904; Chem. C. 1904 I. S. 1383.

Es ist dies in der Tat das beste Erkennungszeichen für Titanmetall, denn es gestattet selbst, die denkbar kleinsten Spuren in einem größern Oxydgemisch mit Sicherheit nachzuweisen.

Da ich eine Reihe von Metallen darstellte, hatte ich gut Gelegenheit, dieselben miteinander in Bezug auf ihre Leuchtkraft zu vergleichen. Die beiden einzigen, die dem Titan an die Seite gestellt werden können, sind Zirkon und Uran. Zirkon gibt ebenfalls jene hübsche Sternbildung beim Verbrennen, Uran dagegen nicht. Aus diesem Grunde ist Uran mit den beiden erstgenannten Metallen, vorausgesetzt, daß alle drei in derselben feinen Verteilung vorliegen, nicht zu verwechseln.

Durch meine Versuche bezweckte ich die Angabe von *Huppertz* zu vervollständigen, (Er hatte ein sehr unreines Titan bekommen, sein bestes Produkt enthielt 46 % Ti) indem ich mir die Frage vorlegte: Geht die Reduktion glatt und vollkommen bis zu metallischem Titan, oder bilden sich nebenher noch andre Produkte? Um diese Frage zu rechtfertigen sei erwähnt, daß *Clemens Winkler*[1]) durch Anwendung von Magnesium als Reduktionsmittel nicht Titan erhielt, sondern Titanoxyd und Magnesiumtitanat, entsprechend der Gleichung:

$$2TiO_2 + Mg = TiO + MgTiO_3$$

Angesichts der Tatsache, daß Magnesium erheblich stärker reduziert als Calcium, ist das Ergebnis von *Clemens Winkler* auffallend. Es ist allerdings dabei in Betracht zu ziehen, daß er Titansäure nicht durch Ueberleiten von dampfförmigem Magnesium reduzierte, sondern die Beiden miteinander mischte und das Gemenge im Glasrohr in einer Wasserstoffathmosphäre zum Entzünden brachte.

Das Rohtitan, das ich aus meinen Versuchen erhielt, wurde mit Salmiaklösung gewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Es hatte dunkelgraue bis schwarze Farbe und stimmte in seinen Eigenschaften mit den Angaben früherer Autoren[2]) überein, sodaß ich darüber hinweggehen kann. Nur die unvollständige Verbrennung des Metalls beim Erhitzen im Tiegel, möchte ich durch einige Zahlenwerte hervorheben.

[1]) Ber. 23. II. S. 2657.

[2]) Vergleiche Schneider, Zeitschr. f. anorg. Ch. 8, S. 81; Moissan C. r. 120, S. 290.

	Sauerstoffaufnahme	
	gefunden	berechnet
1	56,0%	(66,4%)
2	48,5%	Die drei Produkte von denen die Sauerstoffaufnahme herrührt, enthielten alle über 98% Titan.
3	52,7%	

Aus der Sauerstoffaufnahme konnte somit kein Schluß auf den Metallgehalt der Substanz gezogen werden, sondern sie diente nur, wie die des Molybdäns, zur Orientierung.

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Titan wurde die im Platintiegel befindliche Titansäure mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die Schmelze in viel kaltem Wasser gelöst und durch Kochen die Titansäure ausgefällt. Eisen und Calcium, die beide in Lösung blieben, wurden nach der üblichen Weise bestimmt.

Ich habe in folgender Tabelle die Resultate der Analysen der reinsten Titanprodukte zusammengestellt.

Gesamtgehalt an Titan	Calcium	Eisen
99,5 %	kein	0,2%
97,93 „	Spuren	—
99,6 „	kein	—

Wie aus den Zahlen für Titan hervorgeht, ist die Reduktion eine vollständige, und der Prozeß gestattet, ein äußerst reines Metall herzustellen, das nur spurenweise von Calcium und Eisen verunreinigt ist.

Es sei noch erwähnt, daß ich in einem der ersten Versuche nicht metallisches Titan erhielt, sondern ein sammetschwarzes Produkt, dessen Untersuchung und Eigenschaften die Formel für Titanoxyd ergaben. Die ungenügende Reduktion war auf die mangelhafte Dichtung des Porzellanrohres zurückzuführen. Daß hiebei aber ein einheitliches Produkt (TiO) entstand, ist ganz zufällig, und es wäre aussichtslos etwa auf diese Weise niedere Oxyde des Titans, oder anderer Elemente darstellen zu wollen.

Zirkondioxyd.

In gleicher Weise wie Titansäure, wurde auch Zirkondioxyd durch Calcium zu Metall reduziert, allerdings mußte die Temperatur, um vollkommene Reduktion zu erzielen, wesentlich höher gehalten werden. Ich ging bis nahe der zulässigen Grenze für das glasierte Porzellanrohr 1050° und verwendete einen beträchtlichen Ueberschuß von Calcium.

Das ebenfalls mit Salmiaklösung gereinigte Zirkon hatte dasselbe Aussehen wie Titan, war aber im Gegensatz zu diesem äußerst leicht entzündbar. Als ich eine der ersten Proben im leicht angewärmten Achatmörser verreiben wollte, entzündete sie sich und verbrannte explosionsartig unter ungeheurer Lichtentwicklung zu weißem Zirkondioxyd. Daß bei der Verbrennung auch eine beträchtliche Wärme entwickelt wurde, war daran zu erkennen, daß die entstandene Zirkonerde noch kurze Zeit nach der Verbrennung leuchtete.

Wegen dieser leichten Entzündlichkeit trocknete ich die folgenden Präparate im Vakuumexikator über Schwefelsäure.

Die Untersuchung des dargestellten Zirkons umfaßte folgende vier Bestimmungen: Sauerstoffaufnahme, Gesamtgehalt an Zirkon, Calcium und Eisen. Ich verfuhr hiebei wie folgt: Nachdem durch Glühen im Platintiegel die Sauerstoffaufnahme festgestellt war, wurde der Inhalt mit starker Schwefelsäure (10:1) übergossen und so lange erhitzt, bis alles Zirkondioxyd in Sulfat übergeführt war. Hierauf goß ich die schwefelsaure Lösung in viel Wasser und fällte daraus mit Ammoniak Zirkon und Eisen als Hydrate. Nach dem Glühen und Wägen wurde in dem Oxydgemisch das Eisen titrimetrisch ermittelt und vom Gesamtgewicht in Abrechnung gebracht. Aus dem Filtrat wurde Calcium nach der üblichen Weise abgeschieden.

Die Gewißheit, daß bei der Reduktion metallisches Zirkon entstand, gab mir das heftige Aufleuchten, mit dem das Metall, in eine nichtleuchtende Bunsenflamme gestreut, verbrannte.

Die ersten Proben ergaben eine ziemlich niedrige Sauerstoffaufnahme (13,2, 22,5, 25,0 % — für reines Zr berechnet 35,32 %) und einen dementsprechend niederen Gehalt an Zirkon. Auffallend war der hohe Calciumgehalt (13,3, 6,7, 4,33 %).

Durch die eingangs erwähnte Verstärkung der Reduktion stiegen die Zahlen für die Sauerstoffaufnahme (bis zu einer gewissen Grenze) und für Zirkon, während das Calcium nur noch spurenweise nachgewiesen werden konnte. Der hohe Calciumgehalt der ersten Produkte ist nicht etwa auf eine ungenügende Reinigung zurückzuführen, denn alle wurden ungefähr gleich lang mit der Chlorammoniumlösung in Berührung gelassen, sondern ich vermute vielmehr, weil sich die Zahlen für Calcium und Zirkon nicht zu 100 ergänzen, daß das Calcium mit einem Teil des Zirkons als Calciumzirkoniat in der Substanz enthalten gewesen war. Daraus würde folgen, daß die Reduktion zum Teil über ein Zwischenprodukt geht, vielleicht nach den Gleichungen:

$$2ZrO_2 + 2Ca = CaZrO_3 + Zr + CaO$$

(bei höherer Temp.) $$CaZrO_3 + 2Ca = Zr + 3CaO$$

Die Sauerstoffaufnahme erreichte bei keinem Zirkon, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist, den theoretischen Wert für reines Metall 35,32 %, die höchste Zahl betrug 29,6 %. Die Verbrennung des Zirkons muß also auch, wie die des Titans, nur eine unvollständige sein.

	Sauerstoffaufnahme gef.	Sauerstoffaufnahme ber. f. Zr.	Zirkon	Calcium	Eisen[1])
1.	13,2		73,81	13,3	0,06
2.	22,5		88,4	6,09	0,07
3.	25,0	(35,32)	91,92	4,33	—
4.	28,8		96,47	0,42	—
	29,38				
5.	28,64		97,3	Spuren	—
6.	29,5		98,7	0,18	—

Die Reduktion der Zirkonerde mit Calcium lieferte wie ersichtlich ein ziemlich reines Metall, ein bedeutend reineres, als es bis jetzt durch Verwendung von anderen Reduktionsmitteln, wie Magnesium und Aluminium erhalten wurde[2]).

[1]) Der Eisengehalt erwies sich als sehr gering, weshalb die Bestimmung nur bei den ersten zwei Produkten ausgeführt wurde.

[2]) Vergl. Phipson Journ. pr. Chemie 96. S. 447, Cl. Winkler Ber. 23, S. 2642. Vergl. auch Phipson Chem. News 93. S. 119 (1906).

Gegenwärtig sind Versuche von *E. Wedekind*[1]) im Gange, die die Darstellung von Zirkonmetall im Elektrischen Ofen durch Verwendung von Kohle, Silicium und Bor als Reduktionsmittel bezwecken.

Cerdioxyd.[2])

Die Reduktion des Cerdioxydes mit metallischem Calcium führte nicht zu Cermetall, sondern zu einem Körper, der sich durch die Analyse als Cersesquioxyd erwies.

Da dieser Körper schon mehrfach das Ziel von Untersuchungen gewesen ist, es aber bis jetzt nicht glücken wollte, ihn darzustellen, so dürfte es wohl angebracht sein, einiges aus der Literatur anzuführen. In *Abegg's* Handbuch der Anorganischen Chemie 1906 ist über Cersesquioxyd folgendes angegeben: Die Existenzfähigkeit dieses Oxydes ist bisher nicht bewiesen. Glüht man das Oxalat, Sulfat oder Nitrat, so bleibt stets Cerdioxyd zurück. Die Angaben, die sich in der Literatur über Bildung und Eigenschaften des Cersesquioxydes finden, sind sämtlich irrtümlich; *Beringer* will es durch Glühen im Kohletiegel[3]) *Nordenskjöld*[4]) durch Glühen mit Borax im krystallisierten Zustand erhalten haben, hierbei geht jedoch das amorphe Dioxyd nur in den krystallinischen oder krystallisierten Zustand über, *Popp*[5]) reduzierte Cerooxalat bei Luftabschluß, *Rammelsberg*[6]) Cerocarbonat im Wasserstoffstrome. Beide Autoren wollen auf diese Weise zum Cerooxyd gelangt sein, doch sind die durch Wasserstoffreduktion erhaltenen unbeständigen Produkte nicht Cerooxyd, sondern sie enthalten Produkte, die ihrem Oxydationszustande nach zwischen diesem und dem Cerdioxyd stehen. Siehe unter *Meyer,*[7]) *Sterba.*[8]).

Sterba hatte unter anderen auch Versuche mit Zink als Reduktionsmittel ausgeführt. Er erhielt angeblich ein 8,18%

[1]) Ber. 35, S. 3929.
[2]) *Alfred Burger,* Ber. 1907 S. 1652.
[3]) Lieb. Ann. 42, S. 138.
[4]) Pogg. Ann. 114, S. 612; Journ. f. pr. Chem. 35, S. 431.
[5]) Lieb. Ann. 131, S. 359.
[6]) Pogg. Ann. 108, S. 40.
[7]) Zeitschr. Anorg. Chem. 37, S. 378.
[8]) Ann. chim. phys. [8] 2, S. 193.

Sesquioxyd enthaltendes Produkt; ein Beweis aber dafür, daß wirklich Sesquioxyd vorlag, hat er nicht erbracht. Die neueste Arbeit auf diesem Gebiete stammt von *Wyrouboff* und *Verneuil.*[1]) Die beiden Autoren berichten aber nicht über das Sesquioxyd, sondern über dessen Hydrat, seine Darstellung und Eigenschaften.

Meine Reduktionsversuche mit Calcium lieferten mir ein hellgelbgrün gefärbtes Pulver. In ein paar späteren Versuchen war die Farbe dunkelgrau bis schwarz und es lag hier die Vermutung nahe, daß die Reduktion weiter gegangen sei. Allein durch die Analyse stellte ich fest, daß gerade das Gegenteil der Fall war; denn die dunkle Substanz ergab eine bedeutend geringere Sauerstoffaufnahme beim Glühen, als die hell gefärbte. Das geglühte Produkt hatte die weißgelbe Farbe des Cerdioxydes. Die ungenügende Reduktion war, wie sich nachträglich herausstellte, eine Folge des defekt gewordenen Porzellanrohres; indem die Glasur stellenweise durch den fortgesetzten Gebrauch aufgesprungen war und somit nicht mehr dicht hielt.

In allen Fällen, in denen die Dichtung des Apparates als tadellos bezeichnet werden konnte und die Erhitzung so lange angedauert hatte, daß alles Calcium von dem hinteren Teile des Eisenrohres (siehe Fig. S. 14) über das Cerdioxyd nach vorn destilliert war, erhielt ich ein Produkt, das, wie oben erwähnt, hell gelbgrüne Farbe hatte. (Mitunter zeigten sich an der Oberfläche rote Anlauffarben). Um es von dem beigemengten Calciumoxyd und Calcium zu trennen, wurde das Pulver mit Salmiaklösung behandelt und zwar, da ich vermutete, daß es leicht zersetzlich sei, mit einer Lösung, die durch eine Kältemischung auf —10° abgekühlt worden war. Nachdem die Salmiaklösung mit dem Oxyd ½—1 Stunde in Berührung gestanden hatte, wurde rasch abgesaugt, mit Eiswasser einige Male gewaschen, dann mit Alkohol und Aether nachgespühlt und im Vakuumexikator über Schwefelsäure getrocknet. Von der auf diese Weise gereinigten Substanz wurde die Sauerstoffaufnahme bestimmt. Das hellgelbgrüne Pulver verbrannte beim Erhitzen schon bei ganz niederer Temperatur (ca 200°) unter schwachem Aufleuchten zu dem hirsefarbenen Cerdioxyd.

[1]) Ann. chim. phys. Nov. 1906. Vergl. auch Cl. Winkler Ber. 24. S. 873.

Um zu erfahren, ob jeweils alles Calcium durch die Behandlung mit der Chlorammonlösung entfernt worden sei, bestimmte ich in der geglühten Substanz das Cerdioxyd (Eine Calciumbestimmung schien mir, wegen der außerordentlichen Schwierigkeit, die beiden Metalle zu trennen, nicht ratsam) nach der Methode von *Philip Browning.*[1]) Erhielt ich für CeO_2 Werte, die mit der angewandten Substanzmenge übereinstimmten; so war das Ceroxyd frei von Calcium gewesen. Die benutzte Methode, die auf der Lösung des Cerdioxydes in conc. Salzsäure bei Anwesenheit von Kaliumjodid beruht, ist bequem ausführbar und nimmt wenig Zeit in Anspruch.

Um mich gleich über den Einfluß der Temperatur der Chlorammoniumlösung zu orientieren, unternahm ich drei Versuche mit Lösungen von -10^0,O^0 und $+18^0$. Die Einwirkung war in allen drei Fällen gleich lang bemessen und genügend lang; denn auch das mit der kältesten Lösung behandelte Pulver enthielt, wie ich nachträglich durch Analyse feststellte, kein Calcium mehr. Die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme der drei Proben ergab folgende Werte:

Temp. der NH^4Cl Lösung		Sauerstoffaufnahme
1.	-10^0	4,14 %
2.	$+0^0$	3,15 „
3.	$+18^0$	1,38 „

Die Angreifbarkeit des Oxydes steigt demnach mit der Temperatur ganz bedeutend.

Beim Glühen der mit Chlorammoniumlösung gewaschenen Substanzen konnte ich immer ein Entweichen von kleinen Mengen Chlorgas bemerken und ich versuchte aus diesem Grunde mit Zuckerlösung das Calciumoxyd zu entfernen. Hierbei konnte ich allerdings mit der Temperatur kaum viel unter Null gehen, weil der Zucker zu leicht ausfriert.

Ich erhielt kaum wesentlich bessere Resultate als mit Ammoniumchlorid, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

---

[1]) Chem. C. 1900. I. S. 65.

	Gereinigt mit	Temp.	Sauerstoffaufnahme	
1.	Ammonchlorid	—8°— —4°	4,05 %	
2.	„	0°	3,39 „	Berechnet
3.	„	0°	3,87 „	für reines
4.	„	—4 —0°	4,16 „	Ce_2N_3
5.	Zuckerlsg.	0— +3°	3,91 „	(4,87 %)
6.	„	„	3,47 „	
7.	„	„	4,17 „	
8.	„	„	4,47 „	

Leider war es mir nicht möglich, eine höhere Sauerstoffaufnahme als 4,47 % zu erhalten. Immerhin kommt sie der theoretischen von 4,87 % ziemlich nahe. Ich glaube daraus schließen zu dürfen, daß der gelbgrüne Körper, den ich aus meinen Reduktionsversuchen gewonnen habe, Cersesquioxyd ist. Daß ich der theoretischen Sauerstoffaufnahme nicht näher gekommen bin, hat sicherlich seinen Grund nur darin, daß das Oxyd durch die Behandlung mit Salmiaklösung oder Zuckerlösung teilweise zersetzt wurde. Ob es gelingen wird, mit dieser Methode der Darstellung und Reinigung ein ganz reines Produkt zu gewinnen, möchte ich wegen seiner Unbeständigkeit bezweifeln.

Das getrocknete und gereinigte Oxyd nimmt auch beim Aufbewahren in zugeschlossenen Gefäßen verhältnismäßig leicht Sauerstoff auf. Ein Produkt, das frisch untersucht eine Gewichtszunahme von 3,91 % ergeben hatte, nahm nach achttägigem Aufbewahren nur noch um 2,05 % zu. Mit wachsender Temperatur steigt die Zersetzlichkeit rapid. So stellte ich bei einer Probe fest, indem ich sie vor dem Glühen ca. ½—1 Stunde im Trockenschrank einer Temperatur von 100° aussetzte, daß sie in dieser kurzen Zeit die Hälfte der nachher durch Glühen gefundenen Sauerstoffmenge aufgenommen hatte.

Um mich nachträglich nochmals zu überzeugen, ob die Reduktion in keinem Falle weiter als bis zu der Verbindung Ce_2O_3 gegangen sei, wurde von einigen Produkten ein Teil, ohne ihn vorher einer Reinigung zu unterziehen, auf Gewichtszunahme und

Cergehalt untersucht. Wegen der Anwesenheit von metallischem Calcium fand ich natürlicherweise eine höhere Sauerstoffaufnahme. Durch die Bestimmung des CeO_2 Gehaltes in dem geglühten Produkt ging hervor, daß diese nur von Calcium, nicht aber von einem stärker reduzierten Ceroxyd, herrühren konnte. Die Substanz mit der höchsten Sauerstoffaufnahme ergab auch den kleinsten Gehalt an Cer.

ungereinigte Substanz		gereinigte Substanz	
O-Aufnahme	CeO_2-Gehalt	O-Aufnahme	
1. 5,6 %	88,5 %	4,05	Die geglühten Substanzen enthielten kein Calciumoxyd
2. 8,81 „	75,5 „	4,47	
3. 13,3 „	61,7 „	3,47	
4. 8,2 „	85,1 „	3,29	

Die Reduktion verläuft also quantitativ nach der Gleichung:

$$2CeO_2 + Ca = Ce_2O_3 + CaO$$

Demnach ist das Calcium das geeignete Metall, um das Cerdioxyd zum Sesquioxyd zu reduzieren.

Thordioxyd.

Die Reduktionsversuche mit Thorerde, welch letztere durch Glühen des Oxalates hergestellt worden war, lieferten mir ein hellgraues Pulver, das mit Salmiaklösung nach der üblichen Weise von dem beigemengten Calcium befreit wurde. Beim Erhitzen dieses Produktes trat keine Glüherscheinung auf, sondern es wechselte nur ganz allmählig die Farbe, indem die hellgraue in die schön weiße des Thordioxydes überging. Nur in wenigen Fällen hatte die geglühte Substanz an Gewicht zugenommen, allein die gefundenen Werte waren so klein, daß ihnen keine große Bedeutung beigelegt werden konnte.

Beim Ausschütten des Schiffcheninhaltes hatte ich jeweils bemerkt, daß nur die obersten Schichten dunkles Aussehen zeigten, während die unteren in ihrer Farbe nicht wesentlich verändert waren. Ich vermutete, daß nur eine ganz oberflächliche Reduktion stattgefunden habe, und suchte mir dies durch die außerordentliche Feinheit und hohe Dichte des Thordioxydes zu erklären. Aus diesem Grunde brachte ich die Thorerde in eine voluminösere Form, indem ich quantitative Filter mit Thornitrat tränkte und glühte.

Die Resultate der Versuche mit diesem Thordioxyd waren keine anderen. Die gereinigten Präparate ergaben beim Glühen ebenfalls keine Gewichtszunahme, woraus folgt, daß es nicht gelingt mit Calcium Thordioxyd zu reduzieren.

* * *

Mit den Reduktionsversuchen des Thordioxydes, des Oxydes des letzten Elementes der IV. Gruppe zu Ende gekommen, möchte ich das sehr interessante Verhalten des Calciums zu den einzelnen Gliedern im Zusammenhange ganz kurz beleuchten. Leider fehlen Untersuchungen über das Oxyd des ersten Gliedes, des Kohlendioxydes[1]). Ich glaube aber, es dürfte nicht zu gewagt sein, das Resultat, das man hierbei bekommen würde, aus dem Verhalten des Calciums zu dem, dem Kohlenstoff nahe verwandten Silicium abzuleiten. Da die Bildung von Calciumcarbid noch leichter vor sich geht, als die von Calciumsilicid, und weiter Kohlendioxyd leichter reduzierbar ist als Siliciumdioxyd, so wird bei der Reduktion der Kohlensäure mit Calcium nur Calciumkarbid entstehen.

Verfolgt man nun die Reihe mit dem ersten Gliede, Kohlenstoff aufwärts, so sieht man, daß die Neigung des Calciums, sich mit den einzelnen Elementen zu verbinden, rasch abnimmt. Titan bildet schon kein Calciumtitanid mehr. Die Verbrennungswärme der einzelnen Elemente nimmt mit steigendem Atomgewicht

[1]) Ich habe nachträglich auf Veranlassung des Herrn Prof. *v. Knorre* einen Versuch ausgeführt. In ein einseitig geschlossenes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase, in dem sich ca 2 gr. Calcium in Spähnen befanden, wurde durch ein dünnes Glasrohr, das durch einen Pfropfen führte, trockene Kohlensäure eingeleitet. Nachdem die Luft verdrängt war, wurde der Pfropfen mit dem Einleitungsrohr dicht aufgesetzt und das Calcium langsam erhitzt. Bei ca. 600° begann dasselbe unter Aufglühen Kohlensäure zu absorbieren. Die Reduktion war keine plötzliche, so daß die Kohlensäure etwa mit Wucht aus dem Kippschen Apparat in das Rohr eingesogen worden wäre, sondern sie ließ sich bequem durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen so regulieren, daß ein langsamer Gasstrom durch die Waschflasche strich. Als keine Kohlensäure mehr absorbiert wurde, unterbrach ich den Versuch und brachte das entstandene Produkt in einen kleinen Gasentwicklungsapparat. Mit Wasser übergossen entwickelte es lebhaft und reichlich Gas, das angezündet mit der charakteristischen Acetylenflamme brannte.

zu; Titandioxyd wird leicht, Zirkondioxyd schon etwas schwerer, aber doch noch vollständig, zu Metall reduziert.

Beim Cerdioxyd geht die Reduktion nur bis zum Sesquioxyd, während auf Thordioxyd das Calcium ohne Einfluß bleibt. Die Metalle Cer und besonders Thor würden also umgekehrt sicherlich Calciumoxyd zu Calcium reduzieren.

Nach *Rich. Eskales*[2]) sollen die beiden noch stärkere Reduktionsmittel sein, als Magnesium und Aluminium.

---

[2]) Chem. C. 1903, II., S. 1155; vergl. auch *Weiss & Aichel.* Lieb. Ann. 337, S. 370.

ANHANG.

Reduktionen mit Mangan.

Wie in der Einleitung bemerkt, habe ich diese Reduktionsversuche, vor denen mit Calcium ausgeführt. Ich erwähne sie hier im Anhang, weil sie sich nur auf wenige Oxyde CdO, ZnO, CoO und NiO, erstrecken, und nur die Versuche mit Cadmiumoxyd und Zinkoxyd vollkommen fest gelegt worden sind.

Bei der Wahl der Oxyde zu den Reduktionsversuchen waren ihre Verbrennungswärmen maßgebend. Sie betragen für

Ca: CaO = 65,6 Cal.
Zn: ZnO = 85,4 „
Ca: CoO = 63,8 „
Nc: NiO = 59,7 „

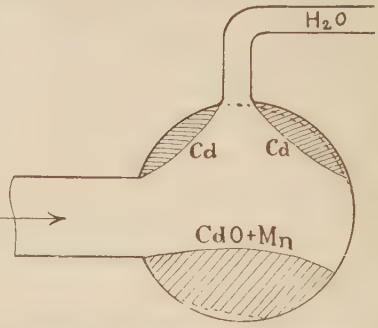
diejenige des Mangans zu Manganoxyd beträgt 90,8 Cal. Es mußte also die Reduktion bei allen 4 Oxyden von diesem Gesichtspunkte aus möglich sein. Das metallische Mangan wurde zu den Versuchen fein gepulvert, mit dem betreffenden Metalloxyd nach der Gleichung:

$$Mn + MO = M + MnO$$

innig gemischt und in einem schwerschmelzbaren Glasrohr im Vakuum erhitzt.

Da Cadmium und Zink leicht flüchtige Metalle sind, konnten dieselben ohne große Schwierigkeit in reinem Zustande erhalten werden. Cadmium schied sich als glänzender, silberweißer Metallspiegel ca 1 cm oberhalb des erhitzten Gemisches ab. Eine Prüfung dieses Metallspiegels auf seine Reinheit ergab einen Cadmiumgehalt von 97,2 %. Er war also nicht ganz oxydfrei. Es ist dies bei einem unvollkommenen Vakuum nur begreiflich. Obgleich das Cadmiumoxyd durch Wasserstoff reduziert wird, machte ich einen Versuch, bei dem ich die Luft nicht evakuierte,

sondern über das Gemisch, das sich in einem Kugelrohr befand, wie nebenstehende Figur zeigt, einen trockenen Strom von Wasserstoff leitete. An dem sich bildenden Wasser war sofort zu erkennen, daß nicht das Mangan sondern, der Wasserstoff sich aktiv an der Reduktion beteiligte. Das Mangan wirkte in anderer Weise. Durch seine Anwesenheit wurde die Reduktionstemperatur so bedeutend erniedrigt, daß der Versuch in der dünnwandigen Glaskugel ohne Schwierigkeit durchgeführt werden konnte. Das Cadmium setzte sich in prächtigen, bis zu 2 m m großen Krystallen an der oberen Kugelfläche fest.

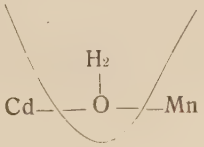


Zinkoxyd bedurfte zu seiner Reduktion eine bedeutend höhere Temperatur. Ich erhizte das Rohr mit einem guten Teklubrenner bis zum Erweichen des Glases, wobei die Wandung wegen des Vakuums im Innern eingedrückt wurde. Bei dieser Temperatur fand noch keine Reduktion statt. Um noch etwas stärker erhitzen zu können, wurde in einem folgenden Versuch die Luft nicht ausgepumpt, sondern durch Wasserstoff verdrängt. Nun trat langsam Reduktion ein. Das Zink schied sich, wie das Cadmium, oberhalb des Gemisches an der Glaswandung ab. Es bildete sich hiebei kein Wasser. Der Wasserstoff hatte also nicht die Reduktion bewirkt, sondern das Mangan. Es zeigte dies auch deutlich die grüne Farbe, die das anfangs weiße Gemisch nach und nach annahm. Um festzustellen, ob der Wasserstoff nicht reduzierend auf das Zinkoxyd einwirkt, wurde eine kleine Menge des reinen Oxydes im Wasserstoffstrome geglüht. Nach dem Erkalten zeigte sich über und zu beiden Seiten der erhitzt gewesenen Stelle ein weißer Beschlag von Oxyd.[1])

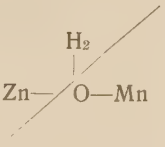
[1]) Dieser Erscheinung ist wohl dieselbe Erklärung beizulegen, wie für die, daß Zinkoxyd resp. Cadmiumoxyd mit Zink resp. mit Cadmium gemischt flüchtig sind, welche *Mörse* und *White* (Amer. chem. J. 11, S. 258) gefunden haben: Die Dissoziationstemperatur einer Verbindung wird durch jeden beliebigen Körper erniedrigt, der zu dem einen oder anderen Bestandteil der Verbindung chemische Verwandschaft zeigt. Die Versuche von *Mörse* und *White* bedeuten einen extremen Fall, indem sie der Verbindung einen ihrer Bestandteile beimengten. Ich habe mit Zinkoxyd den anderen extremen Fall behandelt, indem ich es im Sauerstoff glühte und gefunden, daß es sich darin ebenfalls langsam verflüchtigt.

Dieser wurde zur Prüfung auf metallisches Zink mit Wasser angerührt und hierauf mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt. Kleine Gasbläschen die hiebei aufstiegen, ließen darauf schließen, daß doch in minimaler Menge Reduktion stattgefunden haben mußte. In dem nicht verflüchtigten Zinkoxyd war kein Zinkmetall enthalten.

Es lag Grund vor, anzunehmen, daß der Wasserstoff und das Mangan in diesem Versuch einfach ihre Rollen vertauscht hatten. Während bei der Reduktion des Cadmiumoxydes der Wasserstoff reduzierte und das Mangan nur die Reduktionstemperatur erniedrigte, reduzierte jetzt das Mangan und der Wasserstoff bedingte eine Erniedrigung der Reduktionstemperatur. Daß der Wasserstoff tatsächlich diese Wirkung ausübte, war daran zu erkennen, daß im Vakuum bei derselben Temperatur kaum eine Reduktion eintrat.



ca 500°



ca 600—700°

Während in den besprochenen zwei Fällen das darzustellende Metall in reinster Form erhalten werden konnte, stieß ich bei den folgenden Versuchen, bei der Reingewinnung des reduzierten Cobaltes und Nickels, auf unüberwindliche Hindernisse. Der Prozeß verlief besonders beim Cobaltoxyd sehr heftig und die freiwerdende Wärme war sehr bedeutend. Beide Metalle waren in der schwarzen Reduktionsmasse als kleine, glänzende Kügelchen enthalten. Eine Isolierung auf chemischem Wege war nicht möglich und auf mechanischem Wege, durch Schlemmen, gelang sie nur sehr unvollkommen. Ich versuchte durch Schmelzen im elektrischen Ofen aus der gesinterten Masse des reduzierten Cobaltoxydes kompaktes Metall zu bekommen und ich erhielt auch eine etwa erbsengroße Metallkugel, die einen Cobaltgehalt von 91 % ergab.

Ein reineres Produkt bekäme man sicherlich, wenn das durch die Reduktion entstehende Metall zu einem Regulus zusammenschmelzen würde und es ist auch hier, wie bei der

Reduktion des Chromoxydes mit Calcium, sehr wahrscheinlich, daß bei genügend großen Mengen Reaktionsgemisch dieser Fall eintreten wird.

Ueber das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure.[1])

Gelegentlich einer Arbeit über Reduktion von Metalloxyden, spez. Chromoxyd mit metallischem Calcium, versuchte ich unter anderem auch das Chrom dadurch zu bestimmen, daß ich eine gewogene Menge des Reduktionsproduktes unter Luftabschluß in verdünnter Säure löste und aus dem Volumen des dabei gebildeten Wasserstoffes den Gehalt an metallischem Chrom berechnete. Enthält das Chrom nur wenig oder gar kein Silicium, so löst es sich leicht in verdünnter Salzsäure und beim Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure.

Th. Döring[2]) hatte in seiner ausführlichen Arbeit über das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren festgestellt, daß sich immer beide Oxydationsstufen, sowohl Halogenür wie Halogenid bilden, und zwar letzteres durch sekundäre, katalytisch oxydierende Wirkung des Siliciumoxydes auf das Halogenür. Wollte ich also mit Hülfe des Wasserstoffvolumens den Gehalt an metallischem Chrom berechnen, so blieben mir zwei Wege offen, entweder durch Zugabe einer katalytisch wirkenden Substanz[3]) das Chromosalz unter entsprechender Wasserstoffentwicklung in Chromisalz überzuführen oder aber auf irgend eine andere Weise den Gehalt an Chromosalz zu ermitteln[4]), um daraus, sowie aus dem Gasvolumen den Chromgehalt zu berechnen.

Bevor ich mich für eine dieser Methoden entschied, wollte ich noch versuchen, ob es nicht auch ohne besondere Zugabe einer katalytisch wirkenden Substanz, unter gewissen Versuchsbedingungen möglich wäre, das restierende Chromosalz in Chromisalz

---

[1]) *A. Burger,* Ber. 1906, S 4068.

[2]) *Döring,* Journ. f. prakt. Chem. 66, 65; 73, 393.

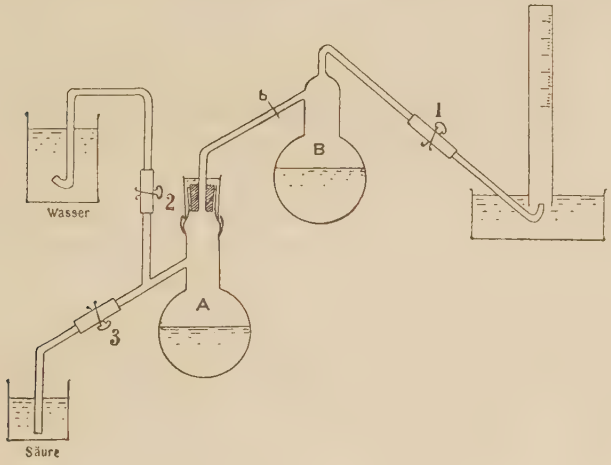
[3]) *R. Peters,* Zeitschr. für. phys. Chem. 26, 217; *W. Ostwald,* Abh. der math; phys. Classe der Kgl. S. Ges. der Wiss. 25, 4, S. 241, *Döring* a. O.

[4]) *Mazzucchelli,* chem. Centralbl. 1906, II, S. 294.

überzuführen, Da ich der Schwefelsäure wegen den später folgenden analytischen Operationen der Salzsäure gegenüber den Vorzug geben mußte, so begann ich diese Versuche mit Schwefelsäure als Lösungsmittel. Das fast reine, nach *Goldschmidt* hergestellte Chrom, ergab durch Analyse einen Chromgehalt von 99 %

Soweit mir bekannt, ist bis jetzt über das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure noch keine Mitteilung erfolgt, so daß einige Worte über meine Versuche nicht unangebracht sein dürften.

Ich benutzte dazu den hier schematisch abgebildeten Apparat.



Der Kolben *A,* in dem die in einem kleinen Gläschen abzuwiegende Substanz kommt, steht durch das seitliche, geteilte Ansatzrohr in Verbindung mit 2 Bechergläsern, von denen das obere ausgekochtes Wasser, das untere ebenfalls ausgekochte verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,16 enthält. Der Kolben *B* wird vor Beginn des Versuches zur Hälfte mit heißem Wasser angefüllt. Um die Verbindung mit dem Kolben *A* ganz luftdicht zu machen, sitzt um dessen Kolbenhals ein mit einem Gummiring befestigtes Glasrohr, das mit Wasser angefüllt wird, so daß der Pfropfen unter Wasser zu stehen kommt.

Durch die Abkühlung des Wassers im Kolben *B* entsteht so viel Unterdruck, daß beim Oeffnen des Hahnes 2 das Wasser

so weit überfließt, daß, wenn nun auch Hahn 1 geöffnet wird, dasselbe in den Kolben *A* fließt. Dieser wird bis zu $^1/_3$ gefüllt.

Nachdem die Luft durch kurzes Oeffnen des Hahnes 3 aus diesem Rohrstück verdrängt ist, wird nun durch gleichzeitiges starkes Kochen des Wassers im Kolben *A* und *B* alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben. Die Zugabe der Säure erfolgt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes 3. Wegen des Kolbens *B* sei noch folgendes bemerkt: Ist die Gasentwicklung zu Ende — vielmehr soll der Versuch unterbrochen werden, — so wird der Kolben *A* mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke *b* am Ansatzrohr des Kolbens *B* angefüllt. Durch Kochen des Wassers in letzterem nun kann der Wasserstoff vollkommen aus dem Apparat ausgetrieben werden, ohne daß dadurch die Salzlösung im Kolben *A* beeinflußt wird. Diese Einrichtung war nur für die ersten Versuche bestimmt, um die Mengenverhältnisse von Chromo- und Chromi-Sulfat festlegen zu können. Bei den späteren Versuchen wurde der Kolben *B* weggelassen.

Es zeigte sich dieselbe Erscheinung, die *Döring* bei den Halogenwasserstoffsäuren beobachtet und aufgeklärt hatte: wurde das Chrom in der Siedehitze gelöst, so erhielt ich eine rein blaue Salzlösung, während bei niedriger Temperatur eine solche erhalten wurde, deren grünblaue Farbe auf das Vorhandensein wesentlicher Mengen von Chromisulfat schließen ließ, was an dem jeweiligen Gasvolumen deutlich zu erkennen war. Zwei Versuche mögen hier angeführt sein.

Temp.	Substanz	Berechnet H Cr: Cr^{II}	Cr: Cr^{III}	Gefunden H
ca. 60°	0,1023	43,9	65,9	52,07
100°—90°	0,0889	38,2	57,3	40,32

Eine reine Chromosulfatlösung konnte ich nicht erhalten.

Bei den folgenden Versuchen nun, das Chromosulfat durch Kochen in Chromisulfat überzuführen, konnte der Kolben B weggelassen werden. Hatte sich alles Chrom gelöst, so wurde zum lebhaften Sieden erhitzt. Nachdem der durch die Auflösung entstandene Wasserstoff in die Meßröhre übergetrieben war, stellte sich eine langsame, stetige Gasentwicklung ein, die nach geraumer Zeit, nachdem die Lösung schon stark eingedampft war, plötzlich sehr lebhaft wurde, um aber bald wieder das alte Tempo anzu-

schlagen. Ich engte weiter ein, bis Schwefelsäuredämpfe überzugehen begannen, füllte mit verdünnter Schwefelsäure auf, dampfte wieder ein und wiederholte diese Operation noch 2 mal, ohne jedoch das Ende der Gasentwicklung zu erreichen. Nach Beendigung des Versuches fehlten noch 4,5 ccm an dem berechneten Volumen.

Die bei einem späteren Versuch festgestellte Konzentration, bei der die Oxydationsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht hatte, ergab 48%

Ich machte auch zwei Versuche[1]) mit Salzsäure als Lösungsmittel, aber ohne diesen markanten Uebergang zu treffen. Es ist dies auch leicht erklärlich, da beim Lösen schon, wie *Döring* festgestellt hatte, zum großen Teil Chloridbildung eintritt und die Tendenz des Chlorürs in Chlorid überzugehen viel größer ist, als die des Sulfates; so daß schon, bevor die die Oxydation am meisten fördernde Konzentration erreicht, fast alles Chlorür in Chlorid umgewandelt ist. Dieser leichtere Uebergang zeigte sich darin, daß durch 3maliges Eindampfen fast vollständige Umwandlung des Chlorürs in Chlorid erzielt werden konnte, wie die beiden angeführten Versuche zeigen:

2-maliges Eindampfen	3-maliges Eindampfen
Substanz 0,0721 g	0,05428 g
Gefunden H 42,02 ccm	35,45 ccm
Berechnet 46,47 ccm	36,10 ccm
Fehlen 4,45 ccm	0,65 ccm.

Trotz dieses Resultates war an eine Bestimmungsmethode auf die Art freilich nicht zu denken. Das zeitraubende Eindampfen der Salzlösung allein hätte schon genügt, um einer indirekten Methode (durch Bestimmung des Chromosalzgehaltes) den Vorzug zu geben.

Da mir bei der Untersuchung meiner Chromprodukte eine nachträgliche Gesamtchrombestimmung erwünscht schien, so konnte natürlich Bichromat [*Mazzucchelli*, Chem. Centralbl. 1905, II, S. 294]

[1]) Bei diesen Versuchen machte ich die Beobachtung, daß schon kochendes Wasser eine ziemliche Passivität des Chroms hervorruft. Ein Stück von dem verwendeten Chrom, das sich sonst in verdünnter Salzsäure sehr lebhaft löste, war nach 4stündigem Erhitzen unter Wasser auf 100° so passiv geworden, daß es von gleich verdünnter Salzsäure erst nach zirka ½ Stunde angegriffen wurde.

oder eine Jodlösung zur Titration des Chromosalzes nicht in Betracht kommen. Der Methode mit Permanganat *(Mazzucchelli* a. a. O.) zog ich nachstehende vor: Hatte sich alles Chrom gelöst, so wurde eine Ferrisulfatlösung im Ueberschuß in den Kolben gegeben. Das entstandene Ferrosulfat mit Permanganat titriert, ergab den Chromosalzgehalt. Nun wurde die Chromisulfatlösung mit Persulfat zu Chromat oxydiert, vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert und hierauf mit Ferroammonsulfat und Permangat der Gesamtchromgehalt bestimmt[1]). Die mit dem *Goldschmidt*'schen Chrom angestellten Probeversuche ergaben die volle Zuverlässigkeit der Methode.

[1]) G. v. Knorre, Zeitschr. für angew. Chem. 1903, S. 1103, Abs. V.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Als Hauptresultat folgt aus dieser Arbeit die Erkenntnis, daß das metallische Calcium als Reduktionsmittel für schwer reduzierbare Oxyde allgemein anwendbar ist.
2. Chromoxyd durch Calcium, nach dem Goldschmidt'schen Verfahren reduziert, liefert ein stark verunreinigtes Chrom. (S. 7—13)
3. Reduziert man hingegen das Oxyd im Calciumdampf, so erhält man ein Chrommetall, das nur durch Calcium verunreinigt ist. (S. 14—17)
4. Auf dieselbe Weise reduziert, liefern Wolfram- und Molybdäntrioxyd reines Wolfram bezw. Molybdän. (S. 17—19)
5. Aus Urantrioxyd erhält man fast absolut reines Uran. (S. 19—20)
6. Siliciumdioxyd mit Calcium gemischt und das Gemenge zum Entzünden gebracht, gibt Calciumsilicid. (In ganz geringer Menge entsteht freies amorphes Silicium.) Aus ganz kleinen Mengen des Gemisches resultiert ein Calciumsilicid, das, mit Salzsäure versetzt, ein weißes Zersetzungsprodukt liefert, während aus größeren Gemengen ein Silicid erhalten wird, das mit Salzsäure gelbes Silicon gibt.

   Wird das Siliciumdioxyd im Calciumdampf reduziert, so entsteht nur Calciumsilicid, kein freies Silicium. Mit Salzsäure übergossen bildet sich ein weißes Zersetzungsprodukt. (S. 21—27)
7. Titandioxyd wird glatt zu metallischem Titan reduziert (S. 27—30)
8. Zirkondioxyd erleidet ebenfalls Reduktion. Um reines Metall zu bekommen, muß die Temperatur wesentlich höher gehalten werden, als beim Titan. Die Verbrennung des Zirkons zu Zirkondioxyd beim Glühen ist eine unvollständige. (S. 30—32)
9. Cerdioxyd wird nur bis zum Sesquioxyd reduziert. (S. 32—36)
10. Das erhaltene Cersesquioxyd ist schon mehrfach das Ziel von Untersuchungen gewesen, es ist aber erst durch diese Reduktionsmethode geglückt, dasselbe fast rein darzustellen.

11. Thordioxyd erleidet durch Calcium keine Reduktion (S. 36—37)
12. Zinkoxyd und Cadmiumoxyd werden beim Erhitzen mit Mangan-pulver reduziert. Die Metalle verflüchtigen sich und scheiden sich oberhalb des Gemisches als Spiegel ab.
    Cobaltoxyd und Nickeloxyd liefern ebenfalls Metall, hingegen gelingt es nicht, dasselbe aus der Reduktionsmasse zu isolieren. (S. 39—42)
13. Es wurde versucht, die Menge des metallischen Chroms in Mischungen von Cr und Cr^2O^3 aus dem beim Lösen der Substanz in verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnden Gasvolumen zu bestimmen. Bei der Auflösung entstehen aber, wie Döring bei Verwendung der Halogenwasserstoffsäuren festgestellt hat, sowohl Chromo- wie Chromisalz. Das letztere soll nach Döring sekundär, durch katalytisch oxydierende Wirkung des Siliciumoxydes, aus dem Chromosalz entstehen. Versuche, das Chromosalz durch starkes Kochen quantitativ in Chromisulfat überzuführen, schlugen fehl. Um die Bestimmungsmethode dennoch benutzen zu können, wurde das Chromosulfat durch Zugabe einer Ferrisulfatlösung titrimetrisch bestimmt. Aus dem Wasserstoffvolumen und dem Gehalt an Chromosulfat ließ sich nun das metallische Chrom berechnen. (S. 42—46)

VITA.

Ich, Alfred Burger, wurde am 1. Juni 1883 in Rupperswyl (Aargau) geboren, als Sohn des Jakob Burger und dessen Ehefrau Sophie geb. Richner. Ich besuchte daselbst die fünf ersten Klassen der Gemeindeschule und hierauf die Bezirksschule in Lenzburg. Im Frühling 1899 bezog ich die Aargauer Kantonsschule in Aarau (techn. Abteilung) und erwarb mir an dieser Anstalt im Herbst 1902 das Zeugnis der Reife. Ich entschloß mich, Chemie zu studieren und ließ mich für das kommende Winter-Semester am Eidg. Polytechnikum in Zürich immatrikulieren. Ich blieb hier zwei Semester und ging hierauf an die Universität Basel. Vom Herbst 1904 bis zum Frühling 1907 studierte ich an der Kgl. tech. Hochschule Charlottenburg. Zu Beginn dieses Sommer-Semesters reichte ich meine in Charlottenburg fertiggestellte Dissertation der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel ein und bestand darauf die mündliche Prüfung am 21. Juni.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren:

In Zürich: Rudio, Bamberger, Treadwell, Grubenmann, Weber, Weiss, Barbieri, Häne, Stern.

In Basel: Nietzki, Fichter, C. Schmidt, Hagenbach-Bischoff, Joël.

In Charlottenburg: Liebermann, Hirschwald, Miethe, v. Buchka, v. Knorre Witt, Grumnach, Arndt, Petzoldt, Simonis, Wolffenstein.

Vorliegende Arbeit wurde im Elektrochemischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule Charlottenburg in der Zeit von Neujahr 1906 bis März 1907 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *G. v. Knorre,* an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und bleibenden Dank auszusprechen für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sowie für die vielen guten Ratschläge, die er mir im Verlauf derselben zu Teil werden ließ.

In gleicher Weise danke ich den Herren Assistenten Prof. Dr. *Franz Peters,* und Dr. *Kurt Arndt* für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.